

CH₃NH₃SnBr₃の熱的、電気的および誘電的性質

メチルアンモニウムイオン CH₃NH₃⁺ (以下 MA イオンと略します) を含む結晶には、興味深い化合物が数多くあります。MA イオンの対称性 (C_{3v}) が低く極性を持つにもかかわらず、多くの化合物の高温相が立方晶構造をとります。MA イオンは無秩序な配向をとることによって、立方晶相のサイトの対称性を満たしています。この配向無秩序は温度を下げると秩序化することが期待され、どのように秩序化するか興味深いところです。

標題の化合物は室温で理想的な (立方晶) ペロブスカイト型構造をとります。すでに 189K, 214K, 233K に相転移が存在することが報告されており、これらは MA イオンの配向秩序化による相転移であることが期待されます。

もう一つの興味は電気的性質です。いくつかの立方晶ペロブスカイト化合物 (CsSnBr₃, CsSnI₃ など) は金属的な電気伝導度を示すことが知られており、この高い伝導度は立方晶構

造と関連深いことが指摘されています。本化合物は室温相 (立方晶相) で半導体的な伝導度を示し、233K の相転移に伴い絶縁体に転移することが報告されています (K. Yamada *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2521(1990))。

今回、相転移機構を明らかにし、さらに MA イオンの配向無秩序と電気的性質との関係を調べる目的で熱容量測定、誘電率測定および電気伝導度測定を行いました。

図 1 に電気伝導度の温度変化を示します (測定周波数 20Hz)。室温相において伝導度は温度上昇とともに増加しており、典型的な半導体的挙動を示しています。229.4K の相転移において伝導度は約 4 桁も急激に変化しました。低温相は絶縁体として振舞います。これらの挙動は直流伝導度測定の結果とよく一致します。

図 2 に熱容量曲線を示します。188.2K, 213.0K, 229.4K にそれぞれ相転移による熱容量ピークがみられます。さらに新たに 46.0K に相転移を見出しました。転移エントロピーを求めるため、通常行われる Debye-Einstein 関数による最適化を行い、ベースラインを図中破線に示すように決定しました。

図 3 に転移エントロピーの温度依存性を示します。各転移について低温側からそれぞれ 0.37

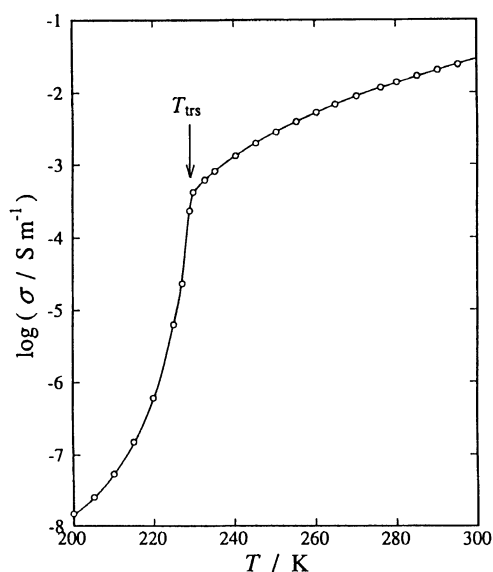


Fig. 1 Temperature dependence of the ac conductivity of CH₃NH₃SnBr₃.

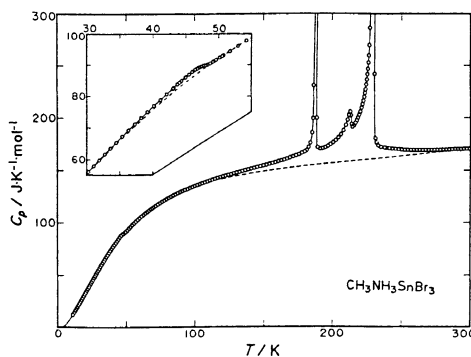


Fig. 2 Molar heat capacity of CH₃NH₃SnBr₃.

$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $6.02\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ($R \ln 2.1$), $18.98\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ($R \ln 9.8$) の転移エントロピーを得ました。ただし、最後の値は 213.0K と 229.4K の転移エントロピーの和です。これらの大きさから、最低温の相転移は変位型であり、他の二つは MA イオンの配向無秩序に関係した秩序-無秩序型相転移であると結論されました。したがって、電気的性質の急激な変化（すなわち絶縁体-半導体相転移）は、MA イオンの配向無秩序と密接な関係を持つことが明らかになりました。これはさらに 2 価のスズイオンの電子状態の変化を意味すると考えられます。

転移エントロピーの総和 $25.4\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ は、同系列の鉛化合物 MA PbX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) の転移エントロピー ($24 \sim 29\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) に相当し、高温相（立方晶）における MA イオンの無秩序が同程度であることを示唆します。

図 4 に 170K 以下の複素誘電率（上図は実部、下図は虚部を示す）を示します。 150K 以下に誘電分散が見出されました。この誘電分散に関係する運動モードの緩和時間を求め、低温側に補外することにより、熱容量測定の時定数スケール（約 10^3 秒）と同程度になる温度 37K を見積もりました。しかし、熱容量測定においてガラス転移現象は見い出されませんでした。エンタルピー緩和の大きさが測定精度に比べて小さいからとも考えられますが、別の可能性として高温部の相転移の前駆効果とも考えられます。図 2 から明らかなように 188.6K の相転移は低温側に大きな裾を引いています。温度に依存した MA イオンの無秩序化が、エントロピーと同様に誘電率に表れていると解釈できます。

予定されている中性子回折実験により、各相における MA イオンの配向様式を明かにしたいと考えています。

参考文献

N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, **23**, 987(1991).

山室憲子, 松尾隆祐, 菅 宏, 第26回熱測定討論会（福岡）, 1116A (1990).

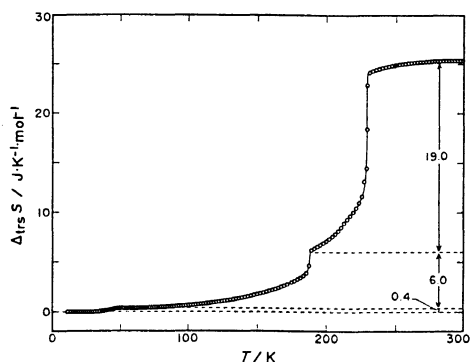


Fig. 3 Accumulated transition entropy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ as a function of temperature.

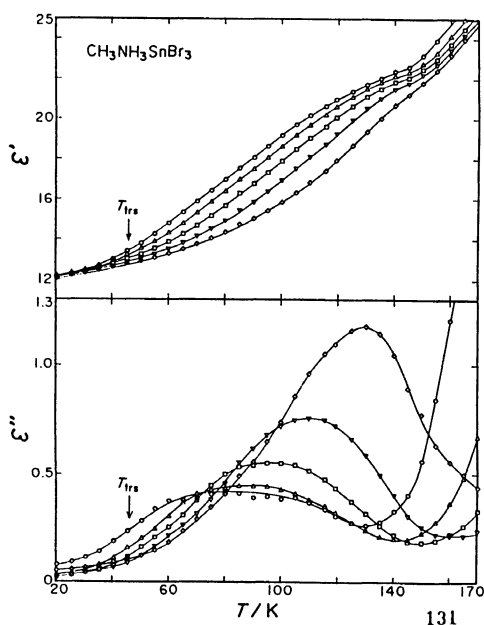


Fig. 4 Temperature dependence of ϵ' (upper) and ϵ'' (lower) of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$.
○ : 40 Hz, △ : 1 kHz, □ : 10 kHz,
▽ : 100 kHz, ◇ : 1 MHz